

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月12日
Date of Application:

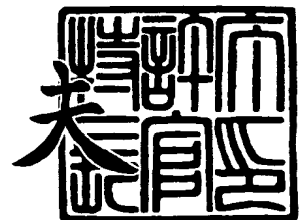
出願番号 特願2002-360631
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-360631]

出願人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2003年10月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3082950
6304

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2508557

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 中村 正樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 朝武 敦

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県新潟市五十嵐中島 3 - 8 - 3 8 - 2

【氏名】 田中 真人

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性分散液、インクジェット用インク及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 顔料をポリマーで被覆した着色微粒子を、水に分散している水性分散液において、顔料を被覆している該ポリマーの質量 A と、該顔料の質量 B との比率 A/B が、1.2 以上、10.0 以下であることを特徴とする水性分散液。

【請求項 2】 前記顔料が、有機顔料またはカーボンブラックであることを特徴とする請求項 1 記載の水性分散液。

【請求項 3】 顔料界面にモノマーを吸着させた後、該モノマーを重合したポリマーで顔料表面を被覆した着色微粒子を含有し、該顔料が有機顔料またはカーボンブラックであって、被覆している該ポリマーの質量 C と、被覆されている該顔料の質量 D との比率 C/D が、0.6 以上、10.0 以下であることを特徴とする水性分散液。

【請求項 4】 顔料界面に、親水部と疎水部とを有する化合物、または保護コロイドを吸着させて反応場を形成した後、該反応場にモノマーを吸着させ、該モノマーを重合したポリマーで顔料表面を被覆した着色微粒子を含有し、該顔料が有機顔料またはカーボンブラックであって、被覆している該ポリマーの質量 E と、被覆されている該顔料の質量 F との比率 E/F が、0.6 以上、10.0 以下であることを特徴とする水性分散液。

【請求項 5】 前記顔料を含有しないポリマー微粒子の含有率が、着色微粒子を含む全分散微粒子の 1.0 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の水性分散液。

【請求項 6】 前記ポリマーの組成比が、顔料界面と接する部分と、最表層部分とで異なることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の水性分散液。

【請求項 7】 前記着色微粒子の体積平均粒径が、10 nm 以上、200 nm 以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の水性分散液。

【請求項 8】 該顔料が、アゾ顔料、キナクリドン顔料及びフタロシアニン顔料から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の水性分散液。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の水性分散液を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項 10】 粘度が、 $1.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上、 $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする請求項 9 記載のインクジェット用インク。

【請求項 11】 表面張力が、 20 mN/m 以上、 45 mN/m 以下であることを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載のインクジェット用インク。

【請求項 12】 pH が、6.0 以上、11.0 以下であることを特徴とする請求項 9～11 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 13】 インク溶剤含有量が、1.0 質量% 以上、60 質量% 以下であることを特徴とする請求項 9～12 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 14】 請求項 9～13 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インクを少なくとも 1 つ用いて画像形成することを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【請求項 15】 請求項 9～13 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インクを少なくとも 1 つ用いて、空隙型の多孔質インクジェット記録媒体上に画像形成することを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】


【発明の属する技術分野】

本発明は、水性分散液、インクジェット用インク及び画像形成方法に関し、詳しくは、形成した画像の透明感、光沢感及び耐擦過性が向上した水性分散液、インクジェット用インク及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて



記録媒体に付着させ、画像、文字等の記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易であるという利点を有している。

【 0 0 0 3 】

また、近年の技術進歩により、染料インクによるインクジェットプリントが、その銀塩写真に迫る高画質や装置の低価格化に伴い、その普及を加速させている。

【 0 0 0 4 】

染料は溶媒に可溶であり、色素分子は分子状態もしくはクラスター状態で着色している。従って、各分子の環境が似通っているために、その吸収スペクトルはシャープであり高純度で鮮明な発色を呈する。更に、粒子に起因する粒状パターンがなく、また、散乱光や反射光が発生しないため、透明感が高く色相も鮮明なインクジェット画像を得ることができる。

【 0 0 0 5 】

しかしその一方で、光化学反応等により分子が破壊された場合には、分子数の減少がそのまま着色濃度に反映するために、耐光性が悪いという欠点を有している。染料インクを用いたインクジェット記録画像は、高画質であるが、経時保存による画像品質の低下が大きく、画像保存性の観点で銀塩写真を凌駕する技術が未だ現れていないのが現状である。

【 0 0 0 6 】

染料インクに対して、光による退色に強い画像を必要とする用途向けのインクとして、耐光性が良好である顔料を着色剤として用いる顔料インクが使用されている。しかしながら、顔料は染料と比べて顔料粒子として存在するため、光の散乱を受けやすく画像の透明感が低下し、また印字面での顔料粒子の凝集等により耐擦過性が低下したり、あるいは低光沢性で透明感のない画像を与えるので、印字画像物性や色再現性の点で染料には及ばない欠点があった。

【 0 0 0 7 】

一般に、顔料を用いたインクジェットインクにおいては、インクジェットヘッドのノズルを目詰まりさせないため、顔料インク中での高度な分散安定性が求められるが、用途に応じて要求される画像性能とは、トレードオフになるケースが

多い。

【0008】

その一つの例が、画像の高画質化と耐擦過性、耐水性である。顔料画像は、その画像が記録媒体表面に形成させるため、擦りなどによって画像がこすれ取れる、いわゆる耐擦過性が悪く、また水分散性のための耐水性が悪いという欠点があり、これを克服するために、様々な方法が提案されている。例えば、顔料インクに水溶性高分子やラテックス粒子を添加する方法が提案されている（例えば、特許文献1～4参照。）。上記提案されている方法により、画像の耐擦過性や耐水性は著しく向上する反面、添加した水溶性高分子やラテックス粒子の影響により、顔料インクの分散安定性が低下してしまい、吐出安定性が失われてしまう欠点が発生し、トレードオフの関係は改善しなかった。

【0009】

一方、画像の耐擦過性と耐水性、吐出安定性との両立を目指して、ポリマー被覆顔料が提案されている。

【0010】

このポリマー被覆顔料としては、

- 1) 顔料表面にモノマーを吸着された後、重合開始剤を加えて重合させる方法（例えば、特許文献5、6、非特許文献1参照。）
- 2) 顔料を重合性界面活性剤とともに分散した後、モノマーを加えて重合させる方法（例えば、特許文献7参照。）
- 3) 顔料表面に重合開始剤を結合させた後、モノマーを加えて重合させる方法（例えば、非特許文献2参照。）
- 4) 顔料表面でグラフト重合させる方法（例えば、特許文献8、9参照。）
- 5) 両性ポリマーと顔料を有機溶媒中で分散後、水相に転相乳化する方法（例えば、特許文献10、非特許文献3参照。）

など、様々な提案がされている。これらの方法では、画像の耐擦過性と耐水性と吐出安定性という目的に対しては、ある程度の改良は認められるが、しかしながら、1)、2)に記載の方法では、顔料に直接重合性のモノマーを吸着させるために、吸着と脱着とは平衡の関係であるから、高分子被覆量を厚くするためにモ

ノマー量を多くすると、非吸着のモノマー同士の重合により新たに粒子が発生し、発生したポリマー粒子が、更に吐出安定性を妨害する欠点がある。また、3) に記載の方法では、重合開始剤が顔料表面にのみ存在するため、顔料表面の極近傍でしか重合せず、高分子被覆量を高めることが困難である。また、4) に記載の方法では、顔料粒子表面の反応基が一部に限定されるために、粒子表面を完全に被覆することは難しくなる。更に、5) に記載の方法では、本質的に高分子被覆量を厚くするために高分子の添加量を多くすると、転相乳化時に高分子同士が凝集し、顔料の固まりが生じてしまうという欠点があり、従来の方法では満足できる高い高分子被覆量を持った高分子被覆顔料を実現することができず、今後益々要求が高まる高度な銀塩写真同等の高画質な画像を得ようとする場合には、更なる技術開発が望まれているのが現状である。

【 0 0 1 1 】**【特許文献 1】**

特開平 4 - 1 8 4 6 2 号公報 (特許請求の範囲)

【 0 0 1 2 】**【特許文献 2】**

特開平 6 - 1 4 5 5 7 0 号公報 (特許請求の範囲)

【 0 0 1 3 】**【特許文献 3】**

特開 2 0 0 0 - 3 5 1 9 3 1 号公報 (特許請求の範囲)

【 0 0 1 4 】**【特許文献 4】**

特開 2 0 0 2 - 3 0 2 3 5 号公報 (特許請求の範囲)

【 0 0 1 5 】**【特許文献 5】**

特開昭 6 3 - 1 9 1 8 6 4 号公報 (特許請求の範囲)

【 0 0 1 6 】**【特許文献 6】**

特開平 4 - 2 3 4 4 6 7 号公報 (特許請求の範囲)

【0017】

【特許文献7】

特開 2002-161223 号公報 (特許請求の範囲)

【0018】

【特許文献8】

特公平 1-49369 号公報 (特許請求の範囲)

【0019】

【特許文献9】

特開平 10-95943 号公報 (特許請求の範囲)

【0020】

【特許文献10】

特開平 10-140065 号公報 (特許請求の範囲)

【0021】

【非特許文献1】

「色材協会誌」、70、p503 (1997)

【0022】

【非特許文献2】

「色材協会誌」、69、p743 (1996)

【0023】

【非特許文献3】

「色材協会誌」、72、p748 (1998)

【0024】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、顔料表面に所望の厚さを有するポリマーシェルの均一に被覆した着色微粒子を用いて、画像の透明感、光沢感及び耐擦過性に優れた水性分散液、インクジェット用インク及び画像形成方法を提供することにある。

【0025】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

【0026】

1. 顔料をポリマーで被覆した着色微粒子を、水に分散している水性分散液において、顔料を被覆している該ポリマーの質量Aと、該顔料の質量Bとの比率A/Bが、1.2以上、10.0以下であることを特徴とする水性分散液。

【0027】

2. 前記顔料が、有機顔料またはカーボンブラックであることを特徴とする前記1項記載の水性分散液。

【0028】

3. 顔料界面にモノマーを吸着させた後、該モノマーを重合したポリマーで顔料表面を被覆した着色微粒子を含有し、該顔料が有機顔料またはカーボンブラックであって、被覆している該ポリマーの質量Cと、被覆されている該顔料の質量Dとの比率C/Dが、0.6以上、10.0以下であることを特徴とする水性分散液。

【0029】

4. 顔料界面に、親水部と疎水部とを有する化合物、または保護コロイドを吸着させて反応場を形成した後、該反応場にモノマーを吸着させ、該モノマーを重合したポリマーで顔料表面を被覆した着色微粒子を含有し、該顔料が有機顔料またはカーボンブラックであって、被覆している該ポリマーの質量Eと、被覆されている該顔料の質量Fとの比率E/Fが、0.6以上、10.0以下であることを特徴とする水性分散液。

【0030】

5. 前記顔料を含有しないポリマー微粒子の含有率が、着色微粒子を含む全分散微粒子の1.0質量%以下であることを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載の水性分散液。

【0031】

6. 前記ポリマーの組成比が、顔料界面と接する部分と、最表層部分とで異なることを特徴とする前記1～5項のいずれか1項記載の水性分散液。

【0032】

7. 前記着色微粒子の体積平均粒径が、10 nm以上、200 nm以下であることを特徴とする前記1～6項のいずれか1項に記載の水性分散液。

【0033】

8. 該顔料が、アゾ顔料、キナクリドン顔料及びフタロシアニン顔料から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記1～7項のいずれか1項に記載の水性分散液。

【0034】

9. 前記1～8項のいずれか1項に記載の水性分散液を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【0035】

10. 粘度が、1.2 mPa・s以上、15 mPa・s以下であることを特徴とする前記9項記載のインクジェット用インク。

【0036】

11. 表面張力が、20 mN/m以上、45 mN/m以下であることを特徴とする前記9又は10項に記載のインクジェット用インク。

【0037】

12. pHが、6.0以上、11.0以下であることを特徴とする前記9～11項のいずれか1項に記載のインクジェット用インク。

【0038】

13. インク溶剤含有量が、1.0質量%以上、60質量%以下であることを特徴とする前記9～12項のいずれか1項に記載のインクジェット用インク。

【0039】

14. 前記9～13項のいずれか1項に記載のインクジェット用インクを少なくとも1つ用いて画像形成することを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【0040】

15. 前記9～13項のいずれか1項に記載のインクジェット用インクを少なくとも1つ用いて、空隙型の多孔質インクジェット記録媒体上に画像形成することを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【0041】

本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意検討を行った結果、顔料をポリマーで被覆した着色微粒子を、水に分散している水性分散液において、顔料を被覆している該ポリマーの質量Aと、該顔料の質量Bとの比率 A/B を、1.2以上、10.0以下とすること、あるいは顔料界面にモノマーを吸着させた後、該モノマーを重合したポリマーで顔料表面を被覆した着色微粒子を含有し、該顔料が有機顔料またはカーボンブラックであって、被覆している該ポリマーの質量Cと、被覆されている該顔料の質量Dとの比率 C/D を、0.6以上、10.0以下とすること、あるいは顔料界面に、親水部と疎水部とを有する化合物、または保護コロイドを吸着させて反応場を形成した後、該反応場にモノマーを吸着させ、該モノマーを重合したポリマーで顔料表面を被覆した着色微粒子を含有し、該顔料が有機顔料またはカーボンブラックであって、被覆している該ポリマーの質量Eと、被覆されている該顔料の質量Fとの比率 E/F を、0.6以上、10.0以下とすることにより、顔料表面に所望の厚さを有するポリマーシェルを均一に被覆した着色微粒子を調製し、更には、顔料に接する領域と水系媒体に接する領域とでポリマーシェル組成を変化させた着色微粒子を調製し、これを用いて画像の透明感、光沢感及び耐擦過性に優れた水性分散液、インクジェット用インク及び画像形成方法を実現できることを見出したものである。

【0042】

すなわち、本発明者らは、銀塩写真同等の高品質な画像を得るためには、高分子被覆顔料の被覆高分子量を適度な厚さにすることが必要であると推測し、顔料表面に疎水性の吸着場を形成した後、その疎水性の吸着場にモノマーを逐次供給して重合させることにより、顔料に対する高分子被覆量を自由にコントロールすることが可能となり、その結果、所望の厚さで顔料粒子を被覆させることができることを見出したものである。さらに、逐次供給するモノマーの組成比を適宜変えることにより、被覆ポリマーの組成比を顔料表面に近い側から親水性媒体側に連続的に変えることが可能となった。従って、光沢に寄与する透明な高分子を厚く被覆し、分散に必要な高分子を外側に薄く巻くことができることを見だし、発明に至った次第である。

【0043】

本発明の上記効果は、更に、顔料として、有機顔料またはカーボンブラックを用いること、更に顔料として、アゾ顔料、キナクリドン顔料及びフタロシアニン顔料から選ばれる少なくとも1種を用いること、顔料を含有しないポリマー微粒子の含有率を、着色微粒子を含む全分散微粒子の1.0質量%以下とすること、着色微粒子の体積平均粒径を、10nm以上、200nm以下とすること、あるいはその着色微粒子を用いたインクジェット用インクとして、粘度を1.2mPa・s以上、15mPa・s以下とすること、表面張力を20mN/m以上、45mN/m以下とすること、pHを6以上、11以下とすること、インク溶剤含有量を1質量%以上、60質量%以下とすること、あるいは、空隙型の多孔質インクジェット記録媒体を用いて画像形成することにより、本発明の目的効果がより一層発揮されることを見出したものである。

【0044】

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明においては、顔料をポリマーで被覆した着色微粒子を、水に分散している水性分散液において、顔料を被覆している該ポリマーの質量Aと、該顔料の質量Bとの比率A/Bが、1.2以上、10.0以下であることが特徴である。

【0045】

本発明でいうコアシェル型の着色微粒子は、例えば、コアとして顔料微粒子を使用し、それにポリマーシェルを設ける方法として、特開平8-71405号公報に記載の顔料粒子を高分子化合物で分散させ、高分子化合物を有機溶媒で溶解した後水中で転相乳化する方法、色材協会誌、70、503（1997）に記載の顔料粒子表面にモノマーを吸着させた後、重合させる方法、色材協会誌、69、743（1996）に記載の顔料粒子表面に重合開始剤を導入した後、モノマーと共に重合させる方法や、コアとなるポリマーの水系サスペンションに水溶性のポリマー分散剤を添加し吸着させる手法、モノマーを徐々に滴下し、重合と同時にコア表面に沈着させる方法、あるいは、有機溶剤に溶解したポリマーを徐々に滴下し、析出と同時にコア表面に吸着させる方法などにより調製することができる。あるいは、顔料をポリマーと混練し、その後水系で分散しポリマー被覆顔料を作製したり、更にこれを微粒子コアとして上記の方法によりシェル化を行う

ことも可能である。

【0046】

本発明においては、コアとなる顔料の水系サスペンションにモノマーを徐々に滴下し、顔料表面にモノマーを吸着させた後、重合させる方法が特に好ましい。

【0047】

上記の各着色微粒子の調製方法の中で、本発明では、顔料界面にモノマーを吸着させた後、該モノマーを重合したポリマーで顔料表面を被覆した着色微粒子を含有し、該顔料が有機顔料またはカーボンブラックであって、被覆している該ポリマーの質量Cと、被覆されている該顔料の質量Dとの比率C/Dが、0.6以上、10.0以下であることが特徴であり、好ましくは比率C/Dが、1.2以上、10.0以下である。

【0048】

また、顔料界面に、親水部と疎水部とを有する化合物、または保護コロイドを吸着させて反応場を形成した後、該反応場にモノマーを吸着させ、該モノマーを重合したポリマーで顔料表面を被覆した着色微粒子を含有し、該顔料が有機顔料またはカーボンブラックであって、被覆している該ポリマーの質量Eと、被覆されている該顔料の質量Fとの比率E/Fが、0.6以上、10.0以下であることが特徴であり、好ましくは比率E/Fが、1.2以上、10.0以下である。

【0049】

本発明において、顔料粒子の質量及びそれを被覆しているポリマー質量を測定する方法としては、特に制限はないが、公知の分析機器、例えば、熱質量分析、NMR（核磁気共鳴法）、IR、Visによる比色法により、顔料あるいはポリマーの質量を定量することにより、容易に求めることができる。

【0050】

以下、本発明で特に好ましい態様である顔料界面に、親水部と疎水部とを有する化合物、または保護コロイドを吸着させて反応場を形成した後、該反応場にモノマーを吸着させ、該モノマーを重合したポリマーで顔料表面を被覆した着色微粒子について、その詳細を説明する。

【0051】

本発明に係る着色微粒子は、公知の方法で微細化された顔料粒子表面と分散媒との界面に、あらかじめ、モノマーを吸着しうる反応場を、親水部と疎水部とを有する化合物、または保護コロイドを吸着させて形成し、次いで、モノマーを添加してこの反応場に吸着、固定化した後、重合開始剤等を添加してポリマー化して、顔料粒子表面にポリマー被覆を行う方法である。本発明に係る被覆方法の特徴は、重合過程で新たなポリマー粒子の発生がない、シェルを粒子全体に均一に被覆することができると共に所望の厚さを有するポリマーシェルを形成することができ、また添加するモノマーの種類を順次変更することにより、顔料表面からシェル表面までの間でポリマー組成を任意に調製することができる利点を有している。

【0052】

本発明において、顔料界面に反応場を形成する親水部と疎水部とを有する化合物としては、特に制限はないが、好ましくは、界面活性剤、乳化剤、あるいは分散剤を挙げることができる。

【0053】

本発明で用いることのできる界面活性剤としては、例えば、カチオン性界面活性剤としては、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩等が挙げられる。

【0054】

アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸石鹸、N-アシル-N-メチルグリシン塩、N-アシル-N-メチル-β-アラニン塩、N-アシルグルタミン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩、アルキルスルホ酢酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリン、硫酸化油、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、第2級高級アルコールエトキシサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、モノグリサルフェート、脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩、アルキル

エーテルリン酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩等が挙げられる。

【0055】

両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン型、スルホベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。

【0056】

ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（例えば、エマルゲン911）、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル（例えば、ニューポールPE-62）、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、

ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミノオキサイド、アセチレングリコール、アセチレンアルコール等が挙げられる。その他に、界面活性剤としては、例えば花王（株）製の分散剤デモールSNB、MS、N、SSL、ST、P（商品名）もあげられる。

【0057】

また、高分子界面活性剤として、水溶性樹脂をも用いることができ、好ましく用いることのできる水溶性樹脂としては、スチレンーアクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体等を挙げることができる。高分子界面活性剤の例として、その他に、アクリルースチレン系樹脂であるジョンクリル等（ジョンソン社）が挙げられる。これらの高分子界

面活性剤は、2種以上併用することも可能である。

【0058】

本発明において、界面活性剤あるいは乳化剤の使用量としては、顔料100質量部あたり、1～10000部が好ましく、更に好ましくは10～1000部である。

【0059】

また、本発明で反応場を形成する化合物として、水溶性保護コロイドを用いることができ、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類；例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩等のセルロース誘導体；及びグアガムなどの天然多糖類；等が挙げられ、これらは、単独でも複数種併用でも利用できる。

【0060】

本発明において、水溶性保護コロイドの使用量としては、顔料100質量部あたり、1～10000部が好ましく、更に好ましくは10～1000部である。

【0061】

次いで、顔料を被覆するポリマーについて説明する。

前述の親水部と疎水部を有する化合物を吸着させて形成した反応場に吸着し、シェルとして被覆するポリマーを形成する重合性不飽和二重結合を有するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミドなどから選ばれる化合物である。特に、スチレン、エステル部が C_3H_7 から $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ までの(メタ)アクリル酸エステル等の疎水部のみのモノマーから選ばれるモノマーと、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等水酸基を有するモノマー、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸のようにカルボン酸を有するモノマー、スチレンスルホン酸、スルホブチル(メタ)アクリレート等のスルホン酸を有するモノマー、(メタ)アクリルアミドなどのようにアミド基を有するモノマーなど親水部を有するモノマーから選ばれるモノマーとの組み合わせが好ましい。

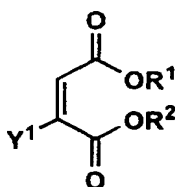
【0062】

また、この親水部を有するモノマーには、反応性乳化剤も含まれる。代表的な反応性乳化剤としては、下記一般式(1)～(3)が挙げられる。

【0063】

【化1】

一般式(1)



【0064】

一般式(1)において、R¹は炭素原子数7～20の直鎖アルキル基、分岐アルキル基、または置換もしくは無置換の芳香族基を表し、例えば、上記A項に記載のヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基などの直鎖アルキル基、2-エチルヘキシル基などの分岐アルキル基、フェニル基、ノニルフェニル基、ナフチル基などの芳香族置換基などが挙げられる。

【0065】

R²はラジカル重合可能な重合性基を有する置換基を表し、例えば、上記C項に記載のエチレン性不飽和基であるアクリレート基、メタクリレート基、マレイミド基等が挙げられる。Y¹はスルホン酸、カルボン酸、またはそれらの塩を表す。

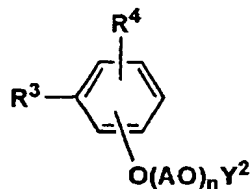
【0066】

本発明に係る一般式(1)で表される化合物は、当業者が公知の方法で合成して得ることができる。また、市販品より容易に入手することができ、例えば、花王社製の「ラテムル S-120」、「ラテムル S-120A」、「ラテムル S-180」、「ラテムル S-180A」や、三洋化成工業社製の「エレミノール JS-2」等を挙げることができる。

【0067】

【化2】

一般式(2)



【0068】

一般式(2)において、 R^3 、 R^4 は、上記一般式(1)の R^1 、 R^2 のそれぞれと同義である。 Y^2 は水素原子、スルホン酸もしくはそれらの塩、またはカルボン酸もしくはそれらの塩を表す。 AO はアルキレンオキサイドを表す。

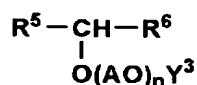
【0069】

本発明に係る一般式(2)で表される化合物は、当業者が公知の方法で合成し得ることができる。また、市販品より容易に入手することができ、例えば、旭電化工業社製の「アデカリアソープ NE-10」、「アデカリアソープ NE-20」、「アデカリアソープ NE-30」等のNEシリーズ、「アデカリアソープ SE-10N」、「アデカリアソープ SE-20N」、「アデカリアソープ SE-30N」等のSEシリーズ、第一工業製薬社製の「アクアロン RN-10」、「アクアロン RN-20」、「アクアロン RN-30」、「アクアロン RN-50」等のRNシリーズ、「アクアロン HS-05」、「アクアロン HS-10」、「アクアロン HS-20」、「アクアロン HS-30」等のHSシリーズ、あるいはアクアロン BCシリーズ等を挙げることができる。

【0070】

【化3】

一般式(3)



【0071】

一般式(3)において、 R^5 、 R^6 、 Y^3 及びAOは、一般式(1)の R^1 、 R^2 、 Y^1 及び一般式(2)のAOのそれぞれと同義である。

【0072】

本発明に係る一般式(3)で表される化合物は、当業者が公知の方法で合成し得ることができる。また、市販品より容易に入手することができ、例えば、第一工業製薬社製の「アクアロン KH-05」、「アクアロン KH-10」、「アクアロン KH-20」等を挙げることができる。

【0073】

上記一般式(2)及び(3)において、アルキレンオキサイド鎖(AO)の平均重合度nが、1～10であることが好ましく、例えば、上記の第一工業製薬社製の「アクアロン KH-05」、「アクアロン KH-10」、「アクアロン HS-05」、「アクアロン HS-10」等を挙げることができる。

【0074】

また、本発明においては、反応性乳化剤が、アニオン性であることが好ましく、例えば、上述の「アデカリアソープ SEシリーズ」(旭電化工業社製)、「アクアロン HSシリーズ」(第一工業製薬社製)、「ラテムル Sシリーズ」(花王社製)、「エレミノール JSシリーズ」(三洋化成工業社製)等を挙げることができる。

【0075】

これらのモノマーは、予め均一な混合液として、反応場に加えても良いし、組成を変更しながら、加えても良い。好ましくは、初めは疎水部のみのモノマーを主成分にしたモノマー液で顔料表面を重合し、後半に親水部を有するモノマーを疎水部のみに有するモノマーに混ぜて加え、顔料粒子の表面を親水化することが好ましい。

【0076】

上記モノマーの重合に用いる重合開始剤としては、特に制限はなく、例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシドもしくは2-エチルヘキサノエートの如き、各種の過酸

化物；またはアゾビスイソブチロニトリルもしくはアゾビスイソバレロニトリルの如き、各種のアゾ化合物などを挙げることができる。

【0 0 7 7】

本発明においては、顔料を含有しないポリマー微粒子の含有率が、着色微粒子を含む全分散微粒子の 1. 0 質量%以下であることが好ましく、より好ましくは 0 ~ 1. 0 質量%、更に好ましくは、0. 1 ~ 1. 0 質量%である。顔料を含有しないポリマー微粒子の含有率を本発明で規定する条件とする方法としては、上述の着色微粒子の調製方法を用いること、より好ましくは顔料界面に、親水部と疎水部とを有する化合物、または保護コロイドを吸着させて反応場を形成した後、該反応場にモノマーを吸着させ、該モノマーを重合したポリマーで顔料表面を被覆する方法である。

【0 0 7 8】

本発明でいう顔料を含有しないポリマー微粒子とは、ポリマー微粒子中の顔料の含有率が 0 ~ 0. 1 %未満の粒子で、着色微粒子として濃度に全く寄与しない粒子をいう。

【0 0 7 9】

本発明において、顔料を含有しないポリマー微粒子の含有率の測定方法としては、一般に、固形である顔料を含有しないポリマー微粒子の比重は、顔料を含有する着色微粒子の比重に対し小さいため、着色微粒子分散液を、例えば、メタノールと水の混合液の各々の溶媒比を適宜調整した溶液中に添加した後、遠心分離装置により分離処理を行って、顔料を含有しないポリマー微粒子を上澄み液に、また顔料を含有する着色微粒子を沈殿物として分離した後、乾燥して沈殿物（a）の質量を求める。次いで、着色微粒子分散液をメタノールで希釈した後、同様に遠心分離を行って、顔料を含有しないポリマー微粒子と顔料を含有する着色微粒子とを含む沈殿物として分離した後、乾燥して沈殿物（b）の質量を求め、下式により、顔料を含有しないポリマー微粒子の含有率を測定することができる。

【0 0 8 0】

ポリマー微粒子含有率 = $\{ \text{沈殿物 (b) の乾燥質量} - \text{沈殿物 (a) の乾燥質量} \} / \text{沈殿物 (b) の乾燥質量} \times 100 (\%)$

本発明においては、顔料粒子表面にポリマーがシェルとして被覆されているかを評価することが重要である。本発明においては、後述のごとく、個々の着色微粒子の粒子径が200 nm以下と非常に微小であるため、用いることのできる分析手法は、分解能の観点から限られる。このような目的に沿う分析手法としては、TEMやTOF-SIMSなどが適用できる。TEMによりコア/シェル化した微粒子を観察する場合、カーボン支持膜上に分散液を塗布、乾燥させ観察することができる。TEMの観察像は、有機物であるポリマーの種類のみではコントラスト差が小さい場合があるため、コア/シェル化されているかどうかを評価するために、微粒子を、4酸化オスミウム、4酸化ルテニウム、クロロスルホン酸/酢酸ウラニル、硫化銀等を用いて染色することが好ましい。コアだけの微粒子を染色しそのTEM観察を行い、シェルを設けたものと比較する。さらに、シェルを設けた微粒子と設けていない微粒子を混合後、染色し、染色度合いの異なる微粒子の割合がシェルの有無に一致しているかの確認を行う。

【0081】

TOF-SIMSのような質量分析装置では、粒子表面にシェルを設けることで表面近傍の色材量がコアだけの時よりも減少していることを確認する。色材にシェルのポリマーに含有されていない元素がある場合、その元素をプローブとして色材含有量の少ないシェルが設けられたかを確認することができる。

【0082】

そのような元素がない場合、適当な染色剤を用いてシェル中の色材含有量をシェルを設けていないものと比較することができる。例えば、コア/シェル粒子をエポキシ樹脂内に埋胞し、ミクロトームで超薄い切片を作製、染色を行うことでコア/シェル化をより明瞭に観察できる。上記のように、ポリマーや、色材にプローブとなりうる元素がある場合、TOF-SIMSやTEMによってコア/シェルの組成、色材のコアとシェルへの分布量を見積もることもできる。

【0083】

本発明においては、着色微粒子の体積平均粒径が、10 nm以上、200 nm以下であることが好ましい。

【0084】

本発明に係るコア／シェル型の着色微粒子は、体積平均粒子径が5 nm以下になると単位体積あたりの表面積が非常に大きくなるため、顔料をシェルポリマー中に封入する効果が小さくなる。一方、200 nmを越えるほど大きな粒子では、ヘッドに詰まりやすく、またインク中での沈降が起き易く、停滞安定性が劣化する。従って着色微粒子の平均粒子径は5～200 nmであることが好ましく、10～150 nmがより好ましく、平均粒子径が150 nmを越えると、インクジェット用水性インクとした場合、光沢メディアに記録した画像では光沢感の劣化が起こり、トランスペアレンシーメディアに記録した画像では著しい透明感の劣化が起こる。また、着色微粒子の平均粒径が10 nm未満になると着色微粒子の安定性が悪くなり易く、インクの保存安定性が劣化し易くなる。10～100 nmが最も好ましい。

【0085】

体積平均粒子径は、動的光散乱法を利用して測定することができ、例えば、大塚電子製レーザー粒径解析システムや、マルバーン社製ゼータサイザーを用いて求める事が出来る。

【0086】

次いで、本発明で用いることのできる顔料について説明する。

本発明で用いることのできる顔料としては、特に制限はなく、公知の顔料を用いることができるが、好ましくは有機顔料またはカーボンブラックであり、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササンジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられるが、顔料（有機顔料）としては、アゾ顔料、キナクリドン顔料及びフタロシアニン顔料から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0087】

本発明で用いることのできる顔料としては以下に限定されるものではないが、

特に好ましい具体例として、カーボンブラック顔料としては三菱化成社製 No. 2300、No. 900、MCF-88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No. 2200B、コロンビア社製 Raven 700、Raven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、キャボット社製 Regal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400、デグサ社製 Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Printex 140V、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4、関西熱化学（株）社製マックスソープ G-40、マックスソープ G-15、マックスソープ G-08等を使用することが出来る。

【0088】

イエロー顔料としては、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 12、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 14、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 17、C. I. Pigment Yellow 73、C. I. Pigment Yellow 74、C. I. Pigment Yellow 75、C. I. Pigment Yellow 83、C. I. Pigment Yellow 93、C. I. Pigment Yellow 95、C. I. Pigment Yellow 97、C. I. Pigment Yellow 98

、C. I. Pigment Yellow 114、C. I. Pigment Yellow 128、C. I. Pigment Yellow 129、C. I. Pigment Yellow 151、C. I. Pigment Yellow 154、

マゼンタ顔料としては、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48 (Ca)、C. I. Pigment Red 48 (Mn)、C. I. Pigment Red 57 (Ca)、C. I. Pigment Red 57:1、C. I. Pigment Red 112、C. I. Pigment Red 123、C. I. Pigment Red 168、C. I. Pigment Red 184、C. I. Pigment Red 202、

シアン顔料としては、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 15:34、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Pigment Blue 60、C. I. Vat Blue 4、C. I. Vat Blue 60等が挙げられる。

【0089】

本発明で用いる顔料粒子は、ポリマーで表面を被覆する前に、分散状態で微粒子化しておくことが好ましく、従来の界面活性剤または高分子分散剤によって分散された顔料、顔料表面にスルホン酸等の親水性基を置換して分散能を持たせた自己分散顔料を用いることができる。

【0090】

本発明でいう表面に親水性基を有する顔料粒子とは、顔料粒子表面に直接親水性基で修飾させた顔料、あるいは有機顔料母核を有する有機物で直接に又はジョイントを介して極性基が結合しているものを挙げることができる。

【0091】

親水性基としては、例えば、スルホン酸基、カルボン酸基、燐酸基、硼酸基、

水酸基が挙げられるが、好ましくはスルホン酸基、カルボン酸基であり、更に好ましくは、スルホン酸基である。

【0092】

本発明において、表面に親水性基を有する顔料粒子を得る方法としては、例えば、WO97/48769号公報、特開平11-57458号公報、同11-189739号公報、特開2000-265094号公報等に記載の顔料粒子表面をスルホン化剤、酸化剤等を用いて修飾する方法、特開平11-49974号公報、特開2000-273383号公報、同2000-303014号公報等に記載の顔料誘導体をミリングなどの処理で顔料粒子表面に吸着させる方法、特願2000-377068、同2001-1495、同2001-234966に記載の顔料を顔料誘導体と共に溶媒で溶解した後、貧溶媒中で晶析させる方法等を挙げることができる。

【0093】

顔料の分散方法としては、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等各種を用いることができる。

【0094】

上記分散において使用できる顔料分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノオキシド等の活性剤、あるいはスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体およびこれらの塩をあげることができる。

【0095】

本発明において、顔料分散体の平均粒径は、10 nm以上、180 nm以下であることが好ましく、10 nm以上、140 nm以下がさらに好ましい。顔料分散体の粒径測定は、光散乱法、電気泳動法、レーザードップラー法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることができる。

【0096】

次いで、本発明の水性分散液を用いたインクジェット用インクについて説明する。

【0097】

本発明のインクジェット用インク（以下、単にインクともいう）は水を媒体とし、上記顔料をポリマーで被覆した着色微粒子とするサスペンションであり、該サスペンションには従来公知の各種添加剤、例えば、多価アルコール類のような湿潤剤、無機塩、界面活性剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、シリコン系等の消泡剤、粘度調整剤又はEDTA等のキレート剤、又、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等を必要に応じて添加してもよい。

【0098】

本発明のインクジェット用インクでは、粘度が1.2 mPa・s以上、15 mPa・s以下であることが好ましい態様であり、粘度調整剤を用いたり、あるいはインク中の着色微粒子を含めた添加剤濃度を適宜調整することにより、所望の粘度に調整することができる。

【0099】

また、本発明のインクジェット用インクでは、インクの表面張力が、20 mN/m以上、50 mN/m以下であることが好ましい態様であり、より好ましくは30～40 mN/mである。本発明のインクジェット用インクの表面張力の調整手段としては、各種界面活性剤を用いて、その種類及び添加量を適宜調整することが好ましい。

【0100】

また、本発明のインクジェット用インクでは、インクのpHが、6.0以上11.0以下であることが好ましい態様であり、更に好ましくは8.0以上10.

0 以下である。本発明のインクジェット用インクで用いられる pH 調整剤としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や、鉍酸が挙げられる。

【0101】

また、本発明のインクジェット用インクでは、インク溶剤含有量が、1 質量% 以上 60 質量% 以下であることが好ましい態様であり、より好ましくは 10～50 質量% であり、より好ましくは 20～50 質量% である。

【0102】

本発明でいうインク溶剤は、特に制限はないが、水溶性の有機溶媒が好ましく、具体的にはアルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等）、アミン類（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールア

ミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、スルホン酸塩類(例えば1-ブタンスルホン酸ナトリウム塩等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0103】

本発明のインクジェット用インクにおいては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤を用いることができる。本発明で用いることのできる各界面活性剤として、特に制限はないが、前述の着色微粒子の調製で用いたのと同様の界面活性剤を挙げることができ、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。特にアニオン性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。

【0104】

また、本発明においては、高分子界面活性剤も用いることができる。

本発明のインクジェット用インクには、更に、水溶性高分子または水不溶性高分子分散液を含有してもよい。

【0105】

水溶性高分子としての好ましい例としては天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、若しくはアルブミンなどのたんぱく質類、アラビアゴム、若しくはトラガントゴムなどの天然ゴム類、サボニンなどの

グルコシド類、アルギン酸及びアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、若しくはアルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、若しくはエチルヒドロキシルセルロースなどのセルロース誘導体が挙げられる。

【0106】

更に、水溶性高分子の好ましい例として合成高分子が挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、若しくはアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、若しくはスチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレンアクリル酸樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、及び酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体及びそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に好ましい例としては、ポリビニルピロリドン類が挙げられる。

【0107】

また、本発明で用いることのできる水不溶性高分子分散液（以下、ラテックスともいう）として、特に制限はないが、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン、シリコン-アクリル共重合体およびアクリル変性フッ素授脂等のラテックスが挙げられる。ラテックスは、乳化剤を用いてポリマー粒子を分散させたものであっても、また乳化剤を用いないで分散させたものであってもよい。乳化剤としては界面活性剤が多く用いられるが、スルホン酸基、カル

ボン酸基等の水に可溶な基を有するポリマー（例えば、可溶化基がグラフト結合しているポリマー、可溶化基を持つ単量体と不溶性の部分を持つ単量体とから得られるポリマー）を用いることも好ましい。

【0108】

また本発明のインクジェット用インクでは、ソープフリーラテックスを用いることもできる。ソープフリーラテックスとは、乳化剤を使用していないラテックス、およびスルホン酸基、カルボン酸基等の水に可溶な基を有するポリマー（例えば、可溶化基がグラフト結合しているポリマー、可溶化基を持つ単量体と不溶性の部分を持つ単量体とから得られるポリマー）を乳化剤として用いたラテックスのことを指す。

【0109】

近年ラテックスのポリマー粒子として、粒子全体が均一であるポリマー粒子を分散したラテックス以外に、粒子の中心部と外縁部で組成を異にしたコア・シェルタイプのポリマー粒子を分散したラテックスも存在するが、このタイプのラテックスも好ましく用いることができる。

【0110】

本発明のインクジェット用インクにおいて、ラテックス中のポリマー粒子の平均粒径は10 nm以上、300 nm以下であり、10 nm以上、100 nm以下であることがより好ましい。ラテックスの平均粒径が300 nmを越えると、画像の光沢感の劣化が起こり、10 nm未満であると耐水性、耐擦過性が不十分となる。ラテックス中のポリマー粒子の平均粒子径は、光散乱法、電気泳動法、レーザードップラー法を用いた市販の粒径測定機器により求めることができる。

【0111】

本発明のインクでは、上記説明した以外に、必要に応じて、出射安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、粘度調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができ、例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、特開昭57

ー74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号および特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤等を挙げることができる。

【0112】

本発明で用いられる記録媒体としては、普通紙、コート紙、インク液を吸収して膨潤するインク受容層を設けた膨潤型インクジェット用記録紙、多孔質のインク受容層を持った空隙型インクジェット用記録紙、また基紙の代わりにポリエチレンテレフタレートフィルムなどの樹脂支持体を用いたものも用いることができるが、記録媒体としては、空隙型の多孔質インクジェット記録媒体を用いることが好ましく、この組み合わせにより本発明の効果を最も発揮することができる。

【0113】

多孔質インクジェット記録媒体としては、具体的には、空隙型インクジェット用記録紙又は空隙型インクジェット用フィルムを挙げることができ、これらはインク吸収能を有する空隙層が設けられている記録媒体であり、空隙層は、主に親水性バインダーと無機微粒子の軟凝集により形成されるものである。

【0114】

空隙層の設け方は、皮膜中に空隙を形成する方法として種々知られており、例えば、二種以上のポリマーを含有する均一な塗布液を支持体上に塗布し、乾燥過程でこれらのポリマーを互いに相分離させて空隙を形成する方法、固体微粒子及び親水性又は疎水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、乾燥後に、インクジェット記録用紙を水或いは適当な有機溶媒を含有する液に浸漬して固体微粒子を溶解させて空隙を作製する方法、皮膜形成時に発泡する性質を有する化合物を含有する塗布液を塗布後、乾燥過程でこの化合物を発泡させて皮膜中に空隙を形成する方法、多孔質固体微粒子と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、多孔質微粒子中や微粒子間に空隙を形成する方法、親水性バインダーに対して概ね等量以上の容積を有する固体微粒子及び／又は微粒子油滴

と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布して固体微粒子の間に空隙を作製する方法などが挙げられるが、本発明のインクを用いる上では、いずれの方法で設けられても、良い結果を与える。

【0 1 1 5】

本発明のインクジェット画像形成方法で用いることのできるインクジェットヘッドとしては、オンデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。また、吐出方式としては、電気-機械変換方式（例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウオール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（R）型等）、静電吸引方式（例えば、電界制御型、スリットジェット型等）及び放電方式（例えば、スパークジェット型等）などを具体的な例として挙げるができるが、いずれの吐出方式を用いても構わない。

【0 1 1 6】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0 1 1 7】

実施例 1

《顔料分散液の調製》

（顔料分散液 1 の調製：本発明）

スルホコハク酸ナトリウムビス 2-エチルヘキシルで分散した C. I. ピグメントレッド 122 の水分散液（顔料濃度 10 質量%）を 14 g 採取して、これをイオン交換水 200 ml に添加し、この混合液を温度センサーと、窒素導入管と、攪拌装置とを装着した内容積が 200 ml の円筒形セパラブルフラスコに添加した。

【0 1 1 8】

次いで、この混合液に、窒素気流下で、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）の 2.0 g と、スチレンモノマー 0.4 g とを加え、室温で 1 時間攪拌した後、内温を 70℃までゆっくりと昇温し、内温を 70℃に保持しながら過硫酸カリウム

の 0.1 g を溶解した水溶液 10 ml を添加し、次いでスチレンモノマー 1.4 g を 6 時間かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、更にスチレン／メタクリル酸（質量比 1／1）の混合モノマーの 0.4 g を 2 時間かけてゆっくりと滴下し、更に 2 時間攪拌を継続して、ポリマーによるシェリングを終了した。

【0119】

次いで、この反応液を冷却し、0.2%の水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液の pH を 8.2 に調整した後、限外濾過装置で顔料濃度が 10 質量%になるまで濃縮、精製して、顔料表面をポリマーで被覆した着色微粒子を含む顔料分散液 1 を調製した。

【0120】

（顔料分散液 2 ～ 17 の調製：本発明）

上記顔料分散液 1 の調製において、モノマーの種類及びその添加量、界面活性剤の種類とその添加量及び吸着時間、顔料の種類を、表 1 に記載のように変更した以外は同様にして、顔料分散液 2 ～ 17 を調製した。

【0121】

（顔料分散液 18 の調製：比較例）

上記顔料分散液 1 の調製において、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を除いた以外は同様にして、顔料分散液 18 を調製した。

【0122】

（顔料分散液 19 の調製：比較例）

上記顔料分散液 1 の調製において、窒素気流下で、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）の 0.2 g と、スチレンモノマー 0.15 g とを加えた後、直ちに 70℃に昇温して過硫酸カリウムを加えて重合を開始した以外は同様にして、顔料分散液 19 を調製した。

【0123】

（顔料分散液 20、21 の調製：比較例）

上記顔料分散液 18、19 の調製において、顔料を C. I. ピグメントレッド 122 に代えて、カーボンブラック（CB）を用いた以外は同様にして、顔料分散液 20、21 を調製した。

【0124】

(顔料分散液 22 の調製：比較例)

メタクリル酸メチル (MMA) / アクリル酸ブチル (BA) / メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) / メタクリル酸 (MAA) (質量比 = 70 / 4.3 / 15 / 10.7) からなる高分子溶液 (固形分量 = 48 質量%) の 23.4 g と、C. I. ピグメントレッド 122 の 14.25 g と、ジメチルアミノメチルキナクリドンの 0.75 g と、メチルエチルケトンの 76.9 g と、スーパー・ベッカミン L-109-60 (メラミン樹脂 大日本インキ化学工業社製) の 4.7 g とを混合した後、0.5 mm セラミックビーズで分散し、ペースト状にした。次いで、このペースト 50 g とジエタノールアミン 0.4 g とを混合攪拌した後、減圧留去によりメチルエチルケトンを除いた後、イオン交換水 50 g を超音波を照射しながら、徐々に加えて転相乳化させた後、減圧留去によりメチルエチルケトンを除いて顔料分散液 22 を調製した。

【0125】

(顔料分散液 23 の調製：比較例)

上記顔料分散液 1 の調製において、界面活性剤及びモノマーの種類と添加量を表 1 に記載のように変更した以外は同様にして、顔料分散液 23 を調製した。

【0126】

なお、下記表 1 に記載の各化合物の略称の詳細は、以下の通りである。

PR 122 ; C. I. ピグメントレッド 122

CB ; カーボンブラック

PB 15 : 3 ; C. I. ピグメントブルー 15 : 3

PY 138 ; C. I. ピグメントイエロー 138

IJX 266 ; Cabot IJX 266

SDS ; ドデシル硫酸ナトリウム

SA 1 ; デモール MS (特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物) 花王社製

SA 2 ; レベノール WX (ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル)
花王社製

SA 3 ; ジョンクリル 70 (スチレンアクリル系高分子分散剤) ジョンソン

ポリマー社製

SA4；エマルゲン109（ポリエキシエチレンラウリルエーテル） 花王
社製

St；スチレン

MMA；メタクリル酸メチル

EHA；2-エチルヘキシルメタクリレート

SMA；メタクリル酸ステアリル

MAA；メタクリル酸

HEMA；メタクリル酸2-ヒドロキシエチル

HS-10；アクアロンHS-10 アクリル系反応性界面活性剤 第一工業
製薬社製

BA；アクリル酸ブチル

BMA；ブチルメタクリレート

BzMA；ベンジルメタクリレート

モノマー1；St/MMA=7/3（質量比）

モノマー2；St/MMA=3/1（質量比）

モノマー3；St/MMA/EHA=7/2/1（質量比）

モノマー4；St/MMA/SMA=2/1/1（質量比）

モノマー5；St/HEMA/MAA=2/1/1（質量比）

モノマー6；St/イタコン酸=1/1（質量比）

モノマー7；BMA/BzMA=1/1（質量比）

《顔料分散液の特性評価》

（ポリマー被覆率の測定）

上記調製した各顔料分散液中に含有される着色微粒子について、顔料質量及びそれを被覆しているポリマー質量を、熱質量分析法により測定し、被覆しているポリマーの質量Eと、顔料の質量Fより、ポリマー被覆率（比率E/F）を求めた。なお、熱質量分析法では分解を起こす顔料については、顔料を硫酸中に溶解して比色定量法により顔料質量Bを求め、別途ポリマー質量Aと顔料質量Bとの合計質量を遠心分離法により求めた値（A+B）より、被覆しているポリマーの

質量 A を求め、計算によりポリマー被覆率（比率 A/B）を求めた。

【0127】

（未着色のポリマー微粒子含有率の測定）

上記調製した各顔料分散液について、下記の方法に従って、顔料を含まない高分子粒子比率（質量％）の測定を行った。

【0128】

各顔料分散液 100 部に対し、メタノール／水：1／2 の混合液 500 部を添加した後、遠心分離装置により分離処理を行って、顔料を含有しないポリマー微粒子を除いて顔料を含有する着色微粒子の沈殿物を分離した後、乾燥して沈殿物（a）の質量を求めた。次いで、各顔料分散液 100 部を、メタノール 500 部で希釈した後、同様に遠心分離を行って、顔料を含有しないポリマー微粒子と顔料を含有する着色微粒子とを含む沈殿物として分離した後、乾燥して沈殿物（b）の質量を求め、下式により、顔料を含有しないポリマー微粒子の含有率を測定した。

【0129】

ポリマー微粒子含有率＝ $\{ \text{沈殿物 (b) の乾燥質量} - \text{沈殿物 (a) の乾燥質量} \} / \text{沈殿物 (b) の乾燥質量} \times 100 (\%)$

（着色微粒子の体積平均粒径の測定）

上記調製した各顔料分散液を超純水で希釈した後、マルバーン製ゼータサイザー 1000 HS を用いて、体積平均粒径（nm）を求めた。

【0130】

以上により得られた結果を、表 1 に示す。

【0131】

【表 1】

顔料分散液 番号	顔料 種類	界面活性剤		*1 (時間)	前添加モノマー		後添加モノマー		体積平均 粒径 (nm)	ポリマー 被覆率	*2	備 考
		添加量 (g)	種類		種類と 組成比	添加量 (g)	種類と組成比	添加量 (g)				
1	PR122	1.4	SDS	2.0	1.0	St	1.8	St/MAA=1/1	78	1.0	0.33	本発明
2	PR122	1.4	SDS	3.0	1.0	St	0.6	St/MAA=1/1	89	0.7	0.94	本発明
3	PR122	1.4	SDS	2.0	1.0	St	6.0	St/MAA=1/1	102	2.1	0.32	本発明
4	PR122	1.4	SDS	4.0	1.0	St	12.0	St/MAA=2/1	150	5.0	0.10	本発明
5	PR122	1.4	SDS	2.0	1.0	モノマー1	3.0	モノマー5	84	0.9	0.37	本発明
6	PR122	1.4	SA1	3.0	2.0	St	1.8	モノマー6	88	1.8	0.49	本発明
7	PR122	1.4	SA2	3.0	2.0	St	1.8	St/MAA=1/1	94	1.6	0.31	本発明
8	PR122	1.4	SA3	3.0	2.0	St	1.8	St/MAA=1/1	90	1.6	0.36	本発明
9	PR122	1.4	SA4	2.0	1.0	モノマー1	1.2	St/MAA=1/1	120	1.5	0.32	本発明
10	PR122	1.4	SDS	3.0	1.0	モノマー3	0.9	アクリロニルHS-10	98	1.2	0.39	本発明
11	CB	1.4	SDS	3.0	1.0	St	1.2	St/MAA=1/1	85	0.8	0.51	本発明
12	CB	1.4	SDS	5.0	1.0	St	8.4	St/MAA=1/1	122	3.8	0.14	本発明
13	PB15:3	1.4	SDS	3.0	2.0	St	4.2	モノマー5	65	2.0	0.21	本発明
14	PY138	1.4	SDS	3.0	2.0	St	4.2	St/MAA=1/1	97	1.5	0.24	本発明
15	IJX266	1.4	SDS	3.0	1.0	モノマー4	4.2	St/HEMA=1/1	98	2.0	0.28	本発明
16	IJX266	1.4	SA4	2.0	2.0	St	2.7	St/MAA=1/1	102	1.5	0.37	本発明
17	PR122	1.4	SDS	3.0	1.0	モノマー2	2.3	—	125	1.5	0.52	本発明
18	PR122	1.4	—	—	1.0	St	2.4	St/MAA=1/1	102	0.3	5.2	比較例
19	PR122	1.4	SDS	2.0	0	St	2.4	St/MAA=1/1	134	0.2	20.4	比較例
20	CB	1.4	—	—	1.0	St	1.2	St/MAA=1/1	116	0.3	7.8	比較例
21	CB	1.4	SDS	2.0	0	St	1.2	St/MAA=1/1	103	0.2	25.6	比較例
22	PR122	1.4	—	—	—	*3(転相乳化法)		—	68	0.2	35.2	比較例
23	PR122	1.4	HS-10	3.0	1.0	St	1.8	モノマー7	114	0.4	5.8	比較例

*1: 界面活性剤の吸着時間

*2: 顔料分散液中の顔料未含有ポリマー微粒子の比率(質量%)

*3: MMA/BA/HEMA/MAA=70/4.3/15/10.7

【0132】

《顔料インクの調製》

次いで、上記で調製した顔料分散液 1～23 を用いて、表 2 に記載の構成からなる顔料インク 1～29 を調製した。

【0133】

各顔料分散液に、純水、オルフィン E1010（日信化学社製）を 0.3 質量%及び表 2 に記載のインク溶剤を、表 2 に記載の濃度となるように加えて各顔料インクを調製した。また、各顔料分散液は、顔料インク中の顔料濃度が 3 質量%となるように添加量を適宜調整した。なお、顔料分散液中の顔料濃度が不足し、顔料インク中の顔料濃度として 3%に調整できない場合は、顔料分散液を減圧下、水を除去し濃縮して調製した。また、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウムを適宜添加して、表 2 に記載の表面張力値となるように調整した。

【0134】

表 2 中に記載の化合物略称の詳細は、以下の通りである。

EG；エチレングリコール

GLY；グリセリン

TEGBE；トリエチレングリコールモノブチルエーテル

HD；1, 2-ヘキサジオール

DEGBE；ジエチレングリコールモノブチルエーテル

DEG；ジエチレングリコール

《顔料インクの液物性の測定》

（pH及び粘度の測定）

市販の pHメーター（東亜電波工業社製 HM-30S）及び粘度計（山一電気（株）製ビスコメイト VM-1AL）を用いて、25℃における pHと粘度を測定した。

【0135】

（表面張力の測定）

表面張力計（協和界面科学製：CBVP-Z）を使用し、白金プレート法により、顔料インクの温度 25℃における表面張力値（mN/m）を測定した。

【0136】

（顔料インクにおける着色微粒子の体積平均粒径の測定）

上記調製した各顔料インクを超純水で希釈した後、マルバーン製ゼータサイザー 1000HS を用いて、体積平均粒径 (nm) を求めた。

【0137】

《インクジェット画像の印字》

〔画像の出力〕

上記調製した各顔料インクをインクジェットカートリッジに収納した後、ノズル孔径 $20\mu\text{m}$ 、駆動周波数 12kHz 、1色当たりのノズル数 128、同色間のノズル密度 180dpi であるピエゾ型ヘッドを搭載し、最大記録密度 $720\times 720\text{dpi}$ のオンデマンド型のインクジェットプリンタを使用して、記録媒体として、空隙型の多孔質インク吸収層を有するコニカ (株) 製インクジェットペーパー フォトライク QP を用いて画像 1～29 を出力した。なお、本発明で言う dpi とは、 2.54cm 当たりのドット数をいう。出力画像としては、出力濃度を 0% から 100% の間を 16 段階に分割したウェッジ画像 (各濃度について $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ のパッチ状に出力) を用いた。また、同じ画像データを、デジタルミニラボ QD-21 PLUS (コニカ製) を用い、コニカカラー QA ペーパータイプ A7 上に出力し、現像処理して比較用のカラー銀塩写真画像を作成して、以下の評価に用いた。

【0138】

〔出力画像の評価〕

以上のようにして作成した画像 1～29 について、下記の評価を行った。

【0139】

(透明感の評価)

透明感の評価は、印字した画像が、カラー銀塩写真画像と同等の透明感が得られたか否かを判定するため、上記で作成したウェッジ画像を、同時に作成した比較用のカラー銀塩写真画像と比較評価した。評価は 20 人の一般評価者による目視評価を行い、以下の基準に則り判定した。

【0140】

◎：銀塩写真と同等と評価した人が 18 人以上

○：銀塩写真と同等と評価した人が 15 人～17 人

△：銀塩写真と同等と評価した人が 1 1 人～1 4 人

×：銀塩写真と同等と評価した人が 1 0 人以下

（光沢感の評価）

光沢感についても、銀塩写真同等の光沢が得られたか否かを判定するため、上記で作成したウェッジ画像を、同時に作成した比較用のカラー銀塩写真画像と比較評価した。評価は 2 0 人の一般評価者による目視評価を行い、以下の基準に則り判定した。

【 0 1 4 1 】

◎：銀塩写真と同等と評価した人が 1 8 人以上

○：銀塩写真と同等と評価した人が 1 5 人～1 7 人

△：銀塩写真と同等と評価した人が 1 1 人～1 4 人

×：銀塩写真と同等と評価した人が 1 0 人以下

（耐擦過性の評価）

耐擦過性については、上記で作成した各ウェッジ画像の最も画像濃度が高いパッチ画像（出力濃度 1 0 0 %）に対し、事務用消しゴム（MONO トンボ鉛筆社製）でその表面を 5 回の往復擦過を行い、2 0 人の一般評価者による残存濃度の目視評価を行い、以下の基準に則り判定した。

【 0 1 4 2 】

◎：ほぼ原画像の濃度が残存していると評価した人が 1 6 人以上

○：ほぼ原画像の濃度が残存していると評価した人が 1 2 ～1 5 人

△：ほぼ原画像の濃度が残存していると評価した人が 8 ～1 1 人

×：ほぼ原画像の濃度が残存していると評価した人が 7 人以下

以上により得られた結果を、表 2 に示す。

【 0 1 4 3 】

【表 2】

顔料インク &画像番号	顔料分散 液番号	インク溶剤		粘度 mPa・s	pH	表面張力 mN/m	体積平均 粒径(nm)	画像の評価結果		備 考
		溶剤組成	溶剤量(質量%)					透明感	光沢感	
1	1	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	3.2	8.2	32.0	80	○	◎	本発明
2	1	EG/GLY/TEGDE	5/3/3	2.1	8.2	32.0	86	○	○	本発明
3	1	EG/GLY/TEGDE	12/5/8	3.1	8.2	32.0	82	○	◎	本発明
4	1	EG/GLY/HD	20/15/15	7.8	8.2	32.0	78	○	◎	本発明
5	1	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	3.2	4.5	32.0	120	○	○	本発明
6	1	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	3.2	10	32.0	82	○	◎	本発明
7	1	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	3.2	8.2	19.0	86	○	○	本発明
8	2	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	3.1	8.2	32.0	92	△	△	本発明
9	3	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	3.2	8.2	32.0	98	◎	◎	本発明
10	4	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	4.2	8.2	32.0	147	◎	◎	本発明
11	5	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	3.0	8.2	32.0	86	◎	◎	本発明
12	6	EG/GLY/TEGDE	10/5/15	3.2	8.2	32.0	89	○	◎	本発明
13	7	EG/GLY/DEGDE	10/10/10	3.0	8.2	32.0	96	◎	◎	本発明
14	8	EG/GLY/HD	10/10/8	3.0	8.2	32.0	88	○	◎	本発明
15	9	EG/GLY/DEGDE	10/10/10	3.8	8.2	32.0	126	◎	◎	本発明
16	10	DEG/TEGDE	15/10	2.4	8.2	32.0	98	◎	◎	本発明
17	11	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	2.9	8.2	32.0	90	△	○	本発明
18	12	DEG/GLY/TEGDE	8/10/10	4.1	8.2	32.0	126	◎	◎	本発明
19	13	DEG/GLY/TEGDE	8/10/10	2.8	8.2	32.0	68	◎	◎	本発明
20	14	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	3.2	8.2	32.0	100	◎	◎	本発明
21	15	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	2.9	8.2	32.0	102	◎	◎	本発明
22	16	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	3.0	8.2	32.0	100	◎	◎	本発明
23	17	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	3.5	8.2	32.0	132	△	△	本発明
24	18	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	3.1	8.2	32.0	107	×	×	比較例
25	19	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	4.3	8.2	32.0	145	×	×	比較例
26	20	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	2.8	8.2	32.0	128	×	×	比較例
27	21	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	3.9	8.2	32.0	110	×	×	比較例
28	22	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	3.2	8.2	32.0	158	×	△	比較例
29	23	EG/GLY/TEGDE	10/10/10	3.1	8.2	31.0	118	×	×	比較例

【0144】

表2より明らかなように、本発明に係る方法で調製し、本発明で規定するポリ

マー被覆率を有する着色微粒子を含む顔料インクで形成した画像は、比較例に対し、画像の透明感及び光沢感が、カラー銀塩写真画像に匹敵する良好な画像特性を有すると共に、形成した画像表面の耐擦過性に優れていることが分かる。

【0 1 4 5】

実施例 2

(インクセットの作成)

実施例 1 で調製した顔料インク 2 0 (イエローインク)、顔料インク 9 (マゼンタインク)、顔料インク 1 9 (シアンインク) 及び顔料インク 1 8 (ブラックインク) からなるインクセットを作成した。

【0 1 4 6】

(画像の印字と評価)

上記インクセットを、脱気状態が保たれるように工夫したパックに詰め、カラーインクジェットプリンター C L - 7 0 0 (エプソン製) を用いてフルカラー画像を作成した。比較として、カラーインクジェットプリンター C L - 7 0 0 用の純正顔料インクを用いた。記録媒体としては、コニカ (株) 製インクジェットペーパー フォトライク Q P を用い、財団法人・日本規格協会発行の高精細カラーデジタル標準画像データ「N 5 ・自転車」(1 9 9 5 年 1 2 月発行) を出力画像として使用し、同じ画像データを、デジタルミニラボ Q D - 2 1 P L U S (コニカ製) を用い、コニカカラー Q A ペーパータイプ A 7 上に出力し、現像処理して比較用のカラー銀塩写真画像を作成した。

【0 1 4 7】

以上のようにして出力した画像について、実施例 1 に記載の方法に従って、透明感、光沢感及び耐擦過性の評価を行った結果、本発明のインクジェット用インクからなるインクセットを用いて形成した画像は、比較の純正インクセットに対し、画像の透明感及び光沢感が、カラー銀塩写真画像に匹敵する良好な画像特性を有すると共に、形成した画像表面の耐擦過性に優れていることを確認することができた。

【0 1 4 8】

【発明の効果】

本発明により、顔料表面に所望の厚さを有するポリマーシェルの均一に被覆した着色微粒子を用いて、画像の透明感、光沢感及び耐擦過性に優れた水性分散液、インクジェット用インク及び画像形成方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、顔料表面に所望の厚さを有するポリマーシェルを均一に被覆した着色微粒子を用い、画像の透明感、光沢感及び耐擦過性に優れた水性分散液、インクジェット用インク及び画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 顔料界面に、親水部と疎水部とを有する化合物、または保護コロイドを吸着させて反応場を形成した後、該反応場にモノマーを吸着させ、該モノマーを重合したポリマーで顔料表面を被覆した着色微粒子を含有し、該顔料が有機顔料またはカーボンブラックであって、被覆している該ポリマーの質量Eと、被覆されている該顔料の質量Fとの比率E/Fが、0.6以上、10.0以下であることを特徴とする水性分散液。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 6 0 6 3 1
受付番号	5 0 2 0 1 8 8 2 5 9 3
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年12月12日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-360631

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2003年 8月 4日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2003年 8月21日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社